

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C22C 23/02 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710101310.2

[43] 公开日 2007年10月24日

[11] 公开号 CN 101058860A

[22] 申请日 2007.4.16

[21] 申请号 200710101310.2

[30] 优先权

[32] 2006.4.17 [33] JP [31] 2006-112941

[71] 申请人 茂木徹一

地址 日本千叶县

共同申请人 艾德科工机株式会社

三友精机株式会社 齐藤一美

[72] 发明人 茂木徹一 田村洋介 三幣裕喜夫

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
代理人 徐 迅

权利要求书1页 说明书7页 附图12页

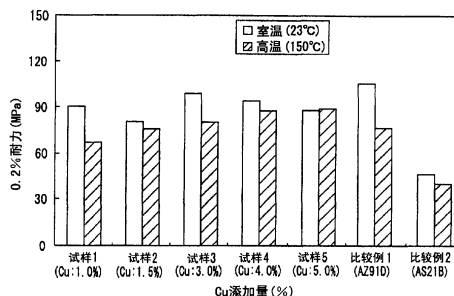
[54] 发明名称

镁合金

[57] 摘要

本发明提供可以不依赖于高价的 RE 而提高耐热性的铸造用耐热镁合金。铸造用镁合金含有 Cu, 具体为 Al (8.0 重量%); Cu (1.0 ~ 5.0 重量%); Zn (2.0 重量%); Be (0.01 重量%); Mg (其余部分)。考虑到耐腐蚀性, 若将 Cu 的添加量调整为 1.0 ~ 1.5 重量%, 则可以抑制耐腐蚀性的下降, 如果再向其中添加 0.5 重量% ~ 1.0 重量% Mn, 则可以改善耐腐蚀性。

(添加了Cu的合金与AZ91D、AS21B合金的0.2%耐力)



1. 铸造用镁合金，其特征在于，在含有约5.0~9.0重量%Al的Mg-Al类合金中添加了Cu。
2. 如权利要求1所述的铸造用镁合金，其特征在于，Mg-Al类合金含有约8.0重量%Al。
3. 如权利要求1或2所述的铸造用镁合金，其特征在于，Cu的添加量为约1.0~5.0重量%。
4. 如权利要求1或2所述的铸造用镁合金，其特征在于，Cu的添加量为约1.0~1.5重量%。
5. 如权利要求4所述的铸造用镁合金，其特征在于，还添加了Mn。
6. 如权利要求5所述的铸造用镁合金，其特征在于，Mn的添加量为约0.5~1.0重量%。
7. 铸造用镁合金，其特征在于，Mg-Al类合金中含有约1.0~5.0重量%Cu、约2.0重量%Zn、约0.01重量%Be。
8. 铸造用镁合金，其特征在于，Mg-Al类合金中添加了约1.0~1.5重量%Cu、约2.0重量%Zn、约0.01重量%Be、约0.25~1.0重量%Mn。
9. 如权利要求7或8所述的铸造用镁合金，其特征在于，Mg-Al类合金含有约5.0~9.0重量%Al。
10. 如权利要求7或8所述的铸造用镁合金，其特征在于，Mg-Al类合金含有约8.0重量%Al。

镁合金

技术领域

本发明涉及镁合金，更具体涉及铸造用镁合金。

背景技术

镁(Mg)的比重为1.74，为Al的约2/3，Fe的约1/4，是实用金属中最轻的，比强度、比刚度、电磁波屏蔽性、导热性、尺寸稳定性和切削性良好，而且具有可再利用等良好的性质。利用这些特性，镁被用于要求轻量性的移动电话和笔记本电脑等移动电子设备的机身等。此外，在汽车领域中，为了实现作为燃料消耗率改善的最有效手段的轻量化，也正在推进使用镁合金的汽车用部件的开发和实用化。

作为代表性的铸造用镁合金，已知Mg-Al-Zn类的AZ91D合金和Mg-Al类的AM60B合金。镁的合金名依据ASTM标准，JIS标准也按其进行规定。其表示方法中，合金所含的元素符号如下进行标记：A:Al，Z:Zn，M:Mn，K:Zr，E:RE，S:Si，Q:Ag，L:Li，C:Cu，W:Y，H:Tb等。另外，元素符号后的数字表示分量，最后的字母表示制定的顺序。

AZ91D合金的流动性、热裂性、收缩性等铸造性和机械性质的平衡良好，而且价格便宜，因此被用于从汽车零部件到电子设备的广阔领域中。AM60B合金的延展性比AZ91D合金好，因此被大量用于汽车零部件。

作为AZ91D合金的使用例，可以例举钥匙壳体、天窗、伸缩式车顶、杂物箱、烟灰缸等。作为AM60B合金的使用例，可以例举仪表板的梁和支架等、座椅用框架、安全气囊罩、转向柱、踏板支架、ABS安装架、车轮等。

发明内容

为了实现汽车的进一步轻量化，正在研究在如传动和引擎周边等使用环境严酷的部位也采用镁合金。但是，AZ91D和AM60B等镁合金在100℃以上的环境下产生蠕变变形，影响螺栓紧固部的尺寸精度，存在紧固力下降的问题。

因为该问题，所以开始开发可以用于温度条件严酷的使用环境的耐热镁合金。作为耐热镁合金的代表例，已知Mg-Al-Si类和Mg-RE类的合金。实际上，已知以Mg-Al-Si类的AS41A合金制成的发动机汽缸体和变速箱体的实际产品。

但是，目前发现Mg-Al-Si类的AS21、AS41等合金在铸造时对模具发生粘附，而且无法获得适合用于引擎部件的足够的耐热性。另一方面，Mg-RE类的WE54合金、ZE41合金、QE22合金虽然耐热性良好，但它们都由于RE的价格高，存在引发成本升高的问题。

即，RE为稀土金属，所以作为添加元素，价格较高。此外，如果添加RE，则铸造时的金属液流动性下降，粘附于模具，所以存在成形性差的问题和使室温下的强度下降的问题。

如上所述，以往的关于耐热镁合金的开发方向可以分为2种趋向。即，基于WE54合金和QE22合金的Mg-RE类合金的开发和基于AZ91D和AM60B等Mg-Al类合金的开发。Mg-RE类合金最初是为了替代Mg-Th类合金而开发的，因此这些合金在200~300℃也显示出足够的耐热性，但原来是为了军用和比赛用的目的而开发，所以不具有可用于一般用途的汽车的量产性。作为Mg-RE类合金的开发趋向，已有大量为了提高铸造性而调整了Zn和Ag的添加量的合金和为了使耐热性进一步提高而加入Ca和Si的合金。另一方面，近年来有大量基于Mg-Al类合金的开发，基于铸造用AZ91D和AM60B等Mg-Al类合金，为了提高耐热性，致力于研究组合RE、Ca、Si、Sr进行添加。但是，这些添加元素若过量添加，不仅损害铸造性，而且使室温强度、耐腐蚀性下降。

本发明的目的在于提供可以不依赖于高价的RE而提高耐热性的铸造用耐热镁合金。

本发明的目的还在于提供取得耐热性和室温强度的平衡的铸造用耐热镁合金。

本发明的目的还在于提供不仅取得耐热性和室温强度的平衡，而且耐腐蚀性的下降得到抑制的铸造用耐热镁合金。

根据本发明，作为基础，通过提供以在含有约5.0~9.0重量%Al的Mg-Al类合金中添加了Cu为特征的铸造用耐热镁合金，从而解决上述的技术课题。

可使用本发明的Mg-Al类合金较好是含有约8.0重量%Al的Mg-Al类合金。如果Cu的添加量为约1.0~5.0重量%，则可以取得耐热性和室温强度的平衡，为了抑制耐腐蚀性的下降，将Cu的添加量控制在约1.0~1.5重量%为宜，较好

是再添加Mn。Mn的添加量较好是约0.5~1.0重量%。

附图说明

图1为添加了1.0~5.0重量%Cu的镁合金及比较例的蠕变曲线。

图2为添加了1.0~5.0重量%Cu的镁合金的蠕变速度与比较例的图。

图3为添加了1.0~5.0重量%Cu的镁合金的23℃(室温)和150℃(高温)的0.2%耐力与比较例的图。

图4为添加了1.0~5.0重量%Cu的镁合金的23℃(室温)和150℃(高温)的最大拉伸应力与比较例的图。

图5为添加了1.0~5.0重量%Cu的镁合金的23℃(室温)和150℃(高温)的拉伸伸长率与比较例的图。

图6为添加了1.0~5.0重量%Cu的镁合金的腐蚀速度与比较例的图。

图7为含有1.5重量%的Cu和0.25~1.0重量%的Mn的镁合金的腐蚀速度与比较例的图。

图8为含有1.5重量%的Cu和0.25~1.0重量%的Mn的镁合金与比较例的蠕变曲线。

图9为含有1.5重量%的Cu和0.25~1.0重量%的Mn的镁合金与比较例的蠕变速度的图。

图10为含有1.5重量%的Cu和0.25~1.0重量%的Mn的镁合金的23℃(室温)和150℃(高温)的0.2%耐力与比较例的图。

图11为含有1.5重量%的Cu和0.25~1.0重量%的Mn的镁合金的23℃(室温)和150℃(高温)的最大拉伸应力与比较例的图。

图12为含有1.5重量%的Cu和0.25~1.0重量%的Mn的镁合金的23℃(室温)和150℃(高温)的拉伸伸长率与比较例的图。

具体实施方式

本发明人考虑到耐热性与成本和铸造性等的平衡,认为基于Mg-Al类合金添加有利于提高耐热性的元素是上策,选择Cu作为提高耐热性的元素。Cu不仅不会损害室温强度、铸造性而使耐热性提高,而且可以比RE低价地获得。Cu通过固溶强化和在组织中形成化合物,可以使耐热性提高。在这里,通过Mg-Al-Cu的三元状态图检验Cu的固溶极限,结果发现在Mg中添加8.0重量%Al时,Cu可

以固溶至最大的3.0重量%。此外,在Mg-Al类合金中,为了提高铸造性和室温强度,Al的添加量为5.0~9.0重量%。因此,考虑到耐热性和其它特性,添加5.0~9.0重量%为宜,较好是Al的添加量为8.0重量%。

另外,通过添加具有改善Mg(镁)的机械性质和铸造时的金属液流动性的作用的Zn,被认为可以期待最需要的接近于AZ91D合金的室温强度和铸造性,但如果Zn的添加量在2.0%以上,则使合金变脆,所以添加量较好是设为2.0%。此外,由于地球环境的问题,SF₆等镁的阻燃气体的使用被禁止,所以添加0.01%具有阻燃效果的Be。Be因为可抑制Mg熔融液的液面与空气产生的氧化反应,防止熔融液的燃烧,所以在AZ91D合金中也微量添加。

为了使镁合金在高温环境下蠕变变形显著下降,要求以耐蠕变性为代表的耐热性的提高。在这里,如果因螺栓部件的紧固力而产生蠕变变形,则有损尺寸精度,因此耐蠕变性在机械设计时受到重视。蠕变变形是指金属如果持续承受一定的应力,则在最大拉伸应力以下也会发生变形,进而损坏。将这样的在一定应力下随时间发生变形的现象称为“蠕变变形”。

在低温下发生的情况和在高温下发生的情况下,蠕变变形的机理不同。这是因为,在0.5T_m以上的温度下发生热软化,位错和原子空穴的行为与低温时不同。在这里,T_m为以绝对温度表示的熔点,纯Mg为461.5K。

根据以上的研究结果,制成Cu的添加量不同的5种镁合金,研究了作为耐热性的指标的耐蠕变性。

(a)第1试样(Cu1.0%-Mg合金):Al(8.0重量%);Cu(1.0重量%);Zn(2.0重量%);Be(0.01重量%);Mg(其余部分)。

(b)第2试样(Cu1.5%-Mg合金):Al(8.0重量%);Cu(1.5重量%);Zn(2.0重量%);Be(0.01重量%);Mg(其余部分)。

(c)第3试样(Cu3.0%-Mg合金):Al(8.0重量%);Cu(3.0重量%);Zn(2.0重量%);Be(0.01重量%);Mg(其余部分)。

(d)第4试样(Cu4.0%-Mg合金):Al(8.0重量%);Cu(4.0重量%);Zn(2.0重量%);Be(0.01重量%);Mg(其余部分)。

(e)第5试样(Cu5.0%-Mg合金):Al(8.0重量%);Cu(5.0重量%);Zn(2.0重量%);Be(0.01重量%);Mg(其余部分)。

上述第1~第5试样的铸造如下进行。首先,准备熔融镀氧化铝坩埚(SUS430不锈钢),将其用电炉加热至750℃,使用称量好的Norsk公司制的纯Mg、纯Al、

纯Cu、Al-2.98Be母合金、Zn，进行熔解。然后，铸造后空气冷却至室温，制成上述第1~第5试样。另外，比较例使用AZ91D和AS21B。另外AS21B的铸造使用高纯度Si(6N)。

作为耐热性试验，进行蠕变试验和高温拉伸试验。另外，比较例的AZ91D、AS21B合金的合金组成如下。

作为第1比较例的AZ91D的合金组成:Al(8.7重量%);Zn(0.7重量%);Be(0.0013重量%);Mg(其余部分)。

作为第2比较例的AS21B的合金组成:Al(2.5重量%);Zn(0.2重量%);Si(1.2重量%);Mg(其余部分)。

蠕变试验是了解耐热性方面最一般的试验，通过进行蠕变试验，可以知道高温下材料的变形条件。试验机使用单一(single)式蠕变试验机。以试验温度150℃、试验荷重50MPa、升温时间24小时、试验时间100小时的试验条件进行，测定蠕变伸长率和蠕变速度。

耐热材料的开发方面，要求在高温环境下也显示出与室温同等的特性。因此，在高温(150℃)和室温(23℃)这2种条件下进行拉伸试验。拉伸速度为10mm/分钟。

图1表示第1~第5试样和第1、第2比较例的蠕变曲线。由图1的蠕变曲线可知，第1~第5试样显示出比第1、第2比较例的AS21B合金、AZ91D合金低的蠕变变形。此外，添加了3.0~5.0重量%Cu的合金(第3~第5试样)的蠕变变形的值随Cu添加量的增加而降低，添加了1.0~1.5重量%Cu的合金(第1、第2试样)显示出同等的蠕变变形的值。由此可知，如果Cu的添加量在1.0重量%以上，耐蠕变性提高。

图2在两对数刻度上表示第1~第5试样和第1、第2比较例的蠕变速度和时间的关系。由该图2可知，第1~第5试样和第1、第2比较例的合金都显示出蠕变速度具有负的斜率的直线，所以认为处于过渡蠕变的阶段。

各合金的0.2%耐力、最大拉伸应力、拉伸伸长率分别示于图3、图4、图5。由图4可知，在室温和高温下，作为比较例的AZ91D合金显示出最高的最大拉伸应力。与之相对，第1~第5试样的添加了Cu的镁合金的抗拉强度都在室温下比作为比较例的AZ91D稍差，但高温下显示出大致同等的抗拉强度。此外，图3的0.2%耐力在室温下显示出同样的倾向，但高温下Cu的添加量达到3.0%以上时显示出比AZ91D合金更高的0.2%耐力。另外，观察图5的伸长率的值，则发现

AZ91D合金在室温下为8.0%，高温下为24.3%，拉伸伸长率大幅发生变化。另一方面，第1~第5试样的含有Cu的镁合金具有拉伸伸长率的变化随Cu的添加量的增加而减少的趋势。由此可知，添加量越增加，Cu越具有抑制高温下的拉伸变形的效果。因此，可以确认如果在Mg-8.0%Al合金中添加1.0~5.0重量%Cu，则耐蠕变性和高温拉伸特性等耐热性提高。

如果添加1.0~5.0重量%Cu，则可以提高耐热性，但Mg的电极电位为-2.363V，而Cu的电极电位为0.153V，因此由于该较大的电位差，可能会使耐腐蚀性下降。

进行了第1~第5试样和第1、第2比较例的盐水浸渍试验。作为试验用盐水，将特级NaCl(氯化钠)溶解于蒸馏水中，制成5.0重量%NaCl水溶液，将其用于盐水浸渍试验。将第1~第5试样和第1、第2比较例在试验用盐水中浸渍12小时，再用蒸馏水清洗。然后，浸渍于加热至100℃的10%氧化铬水溶液中，除去附着于各合金的腐蚀性生成物(氢氧化镁)除去，根据质量损失和试验前的表面积、试验时间用下式算出腐蚀速度，评价耐腐蚀性。

腐蚀速度(mm/年) = {腐蚀量(mg) × 365(天/年) × 10(mm/cm)} / {密度(1810 mg/cm³) × 表面积(cm²) × 经过时间(天)}

图6表示第1~第5试样和第1、第2比较例的腐蚀速度。发现添加了Cu的镁合金(第1~第5试样)的腐蚀速度都比作为第1、第2比较例的AZ91D、AS21B合金快，耐腐蚀性劣化。确认第1~第5试样具有耐腐蚀性随Cu的添加量的增加而下降的趋势。但是，若比较Cu的添加量在1.5%以下的合金(第1、第2试样)和3.0%以上的合金(第3~第5试样)，发现腐蚀速度存在较大的差，Cu的添加量在1.5%以下的镁合金(第1、第2试样)的腐蚀速度小。

为了改善耐腐蚀性，尝试了Mn的添加。如果Mn的添加量超过1.0%，则无法形成化合物而以单体形式析出，所以进行了添加0.25重量%~1.0重量%Mn的合金的耐腐蚀性试验和耐热性试验。

另外，该研究中，对于上述的第2试样(Cu1.5%-Mg合金)[Al(8.0重量%); Cu(1.5重量%); Zn(2.0重量%); Be(0.01重量%); Mg(其余部分)]，制成Mn的添加量不同的3种试样，进行检验。

(a) 第6试样(Mn0.25%-Mg合金): Al(8.0重量%); Cu(1.5重量%); Zn(2.0重量%); Be(0.01重量%); Mn(0.25重量%); Mg(其余部分)。

(b) 第7试样(Mn0.5%-Mg合金): Al(8.0重量%); Cu(1.5重量%); Zn(2.0重

量%);Be(0.01重量%);Mn(0.5重量%);Mg(其余部分)。

(c)第8试样(Mn1.0%-Mg合金):Al(8.0重量%);Cu(1.5重量%);Zn(2.0重量%);Be(0.01重量%);Mn(1.0重量%);Mg(其余部分)。

第6~第8试样的合金的铸造以与上述的第1~第5试样的合金的情况同样的工序进行。此外, Mn添加使用将Al-Mn母合金和高纯度铝在高频熔解炉中熔解而调整成分至目标的掺入量的Al-Mn母合金。此外, 在电炉内将Mg熔融液加热至800℃, 添加Al-Mn母合金, 搅拌熔融液60秒左右。

图7表示添加了Mn的第6~第8试样和第1、第2比较例(AZ91D、AS21B)以及同样作为比较例的第2试样(Cu1.5%-Mg合金)的腐蚀速度。由该图7可知, Mn的添加量为0.25重量%时(第6试样), 腐蚀速度为40.96mm/年, 这与未添加Mn的合金(第2试样)的46.23mm/年没有太大变化。与之相对, Mn的添加量在0.5重量%以上的合金(第7、第8试样)的腐蚀速度为22.80~26.18mm/年, 腐蚀速度下降。由此可知, 为了提高耐腐蚀性, 如果添加0.5重量%~1.0重量%的Mn, 可以改善耐腐蚀性。

图8、图9分别表示第6~第8试样和第1、第2比较例以及第2试样的各合金的蠕变曲线、蠕变速度。添加量Mn的合金都显示出与未添加的合金同等的蠕变变形。此外, 蠕变速度也显示出近似的直线。由此可以认为Mn的添加不会有损于耐蠕变性。

图10~图12表示第6~第8试样和第1、第2比较例以及第2试样的各合金的0.2%耐力、最大拉伸应力、拉伸伸长率。若参照图10~图12可知, Mn的添加量为0.5%、1.0%(第7、第8试样)的合金在高温(150℃)和室温(23℃)下显示出与未添加Mn(第2试样)的合金同等的拉伸特性。此外, Mn的添加量为0.25%(第6试样)的合金的高温(150℃)下的最大拉伸应力、拉伸伸长率显著下降。通常的高温下的拉伸变形中, 随着温度的上升, 位错的移动活化, 变形量增加。但是, Mn0.25%(第6试样)的合金的情况下, 试验片中存在夹杂物等缺陷, 成为拉伸断裂的起点, 因此显示出的低的拉伸特性。

由如上的结果可知, 如果在Mg-8.0%Al-1.5%Cu合金中添加0.5重量%~1.0重量%Mn, 则不仅耐腐蚀性提高, 而且Mg-8.0%Al-1.5%Cu合金在晶粒内存在微细的AlMn化合物的情况下, 可以不损害耐蠕变性、高温拉伸特性而有助于耐腐蚀性的提高。

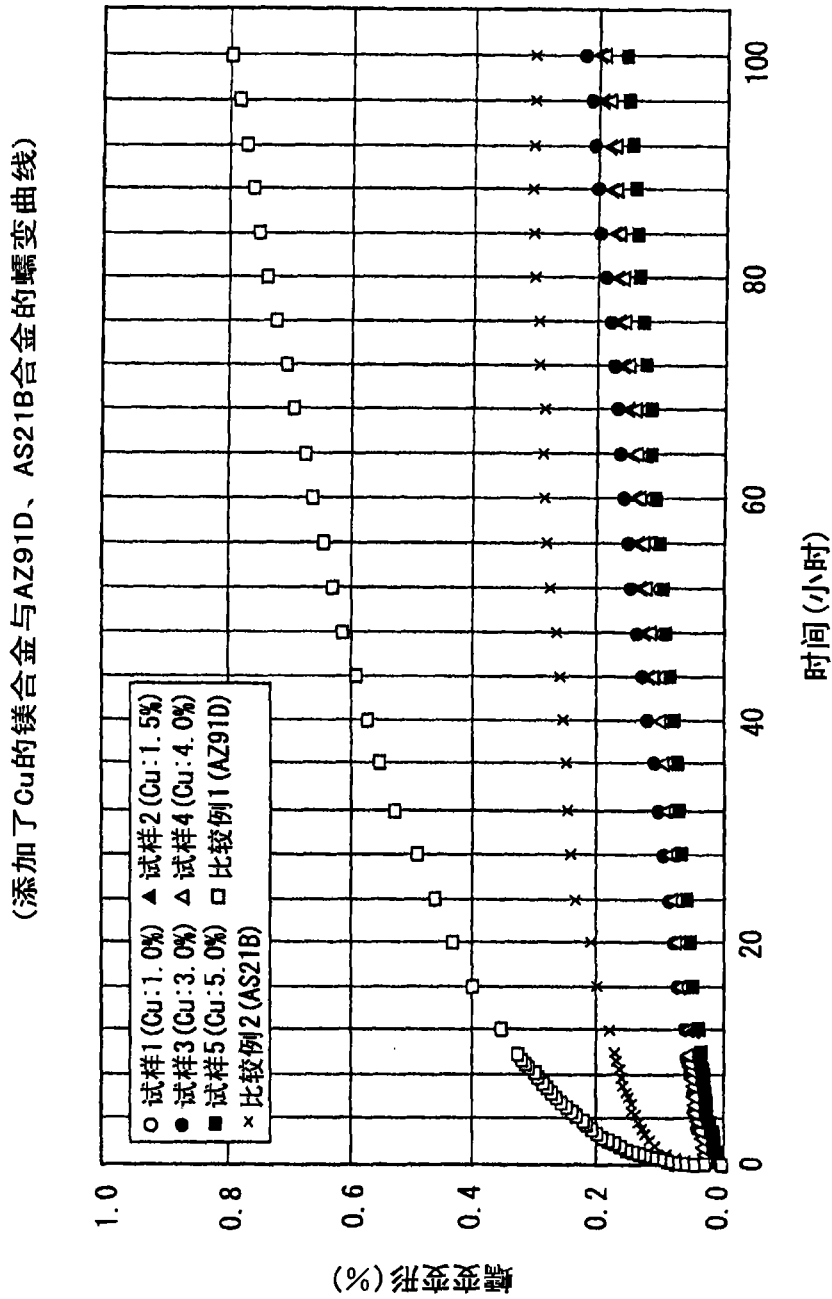


图 1

(添加了Cu的镁合金与AZ91D、AS21B合金的蠕变速度)

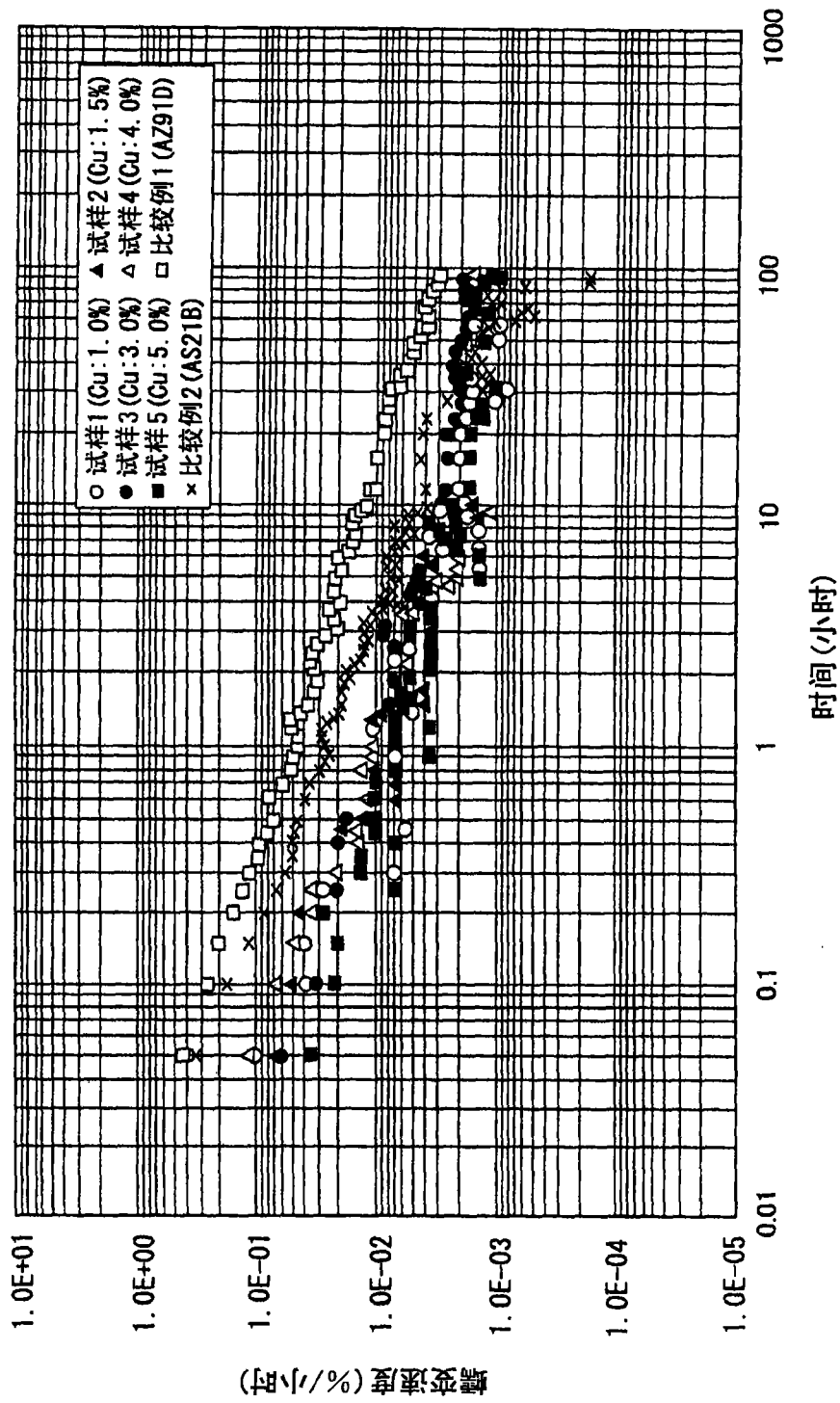


图 2

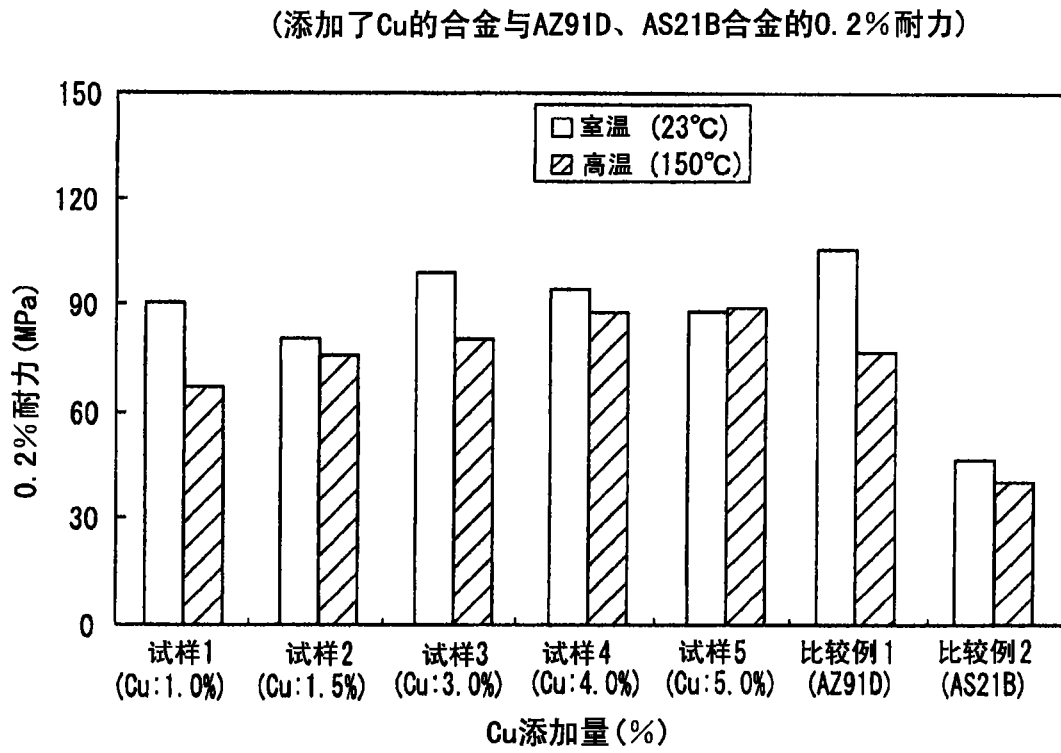


图 3

(添加了Cu的合金与AZ91D、AS21B合金的最大拉伸应力)

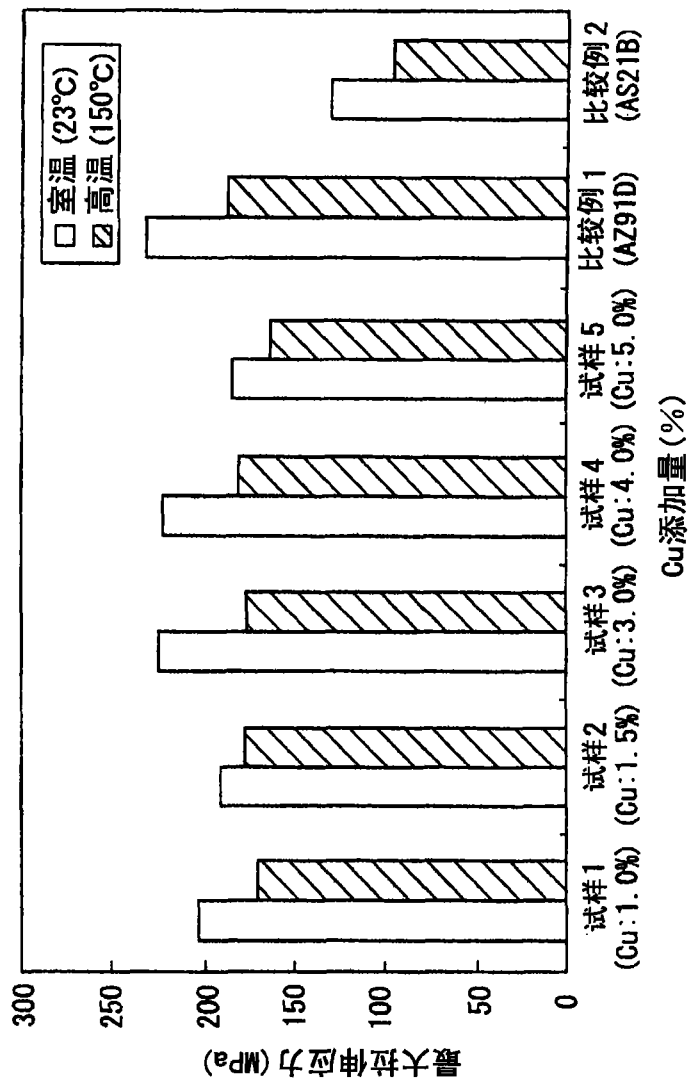


图 4

(添加了Cu的合金与AZ91D、AS21B合金的拉伸伸长率)

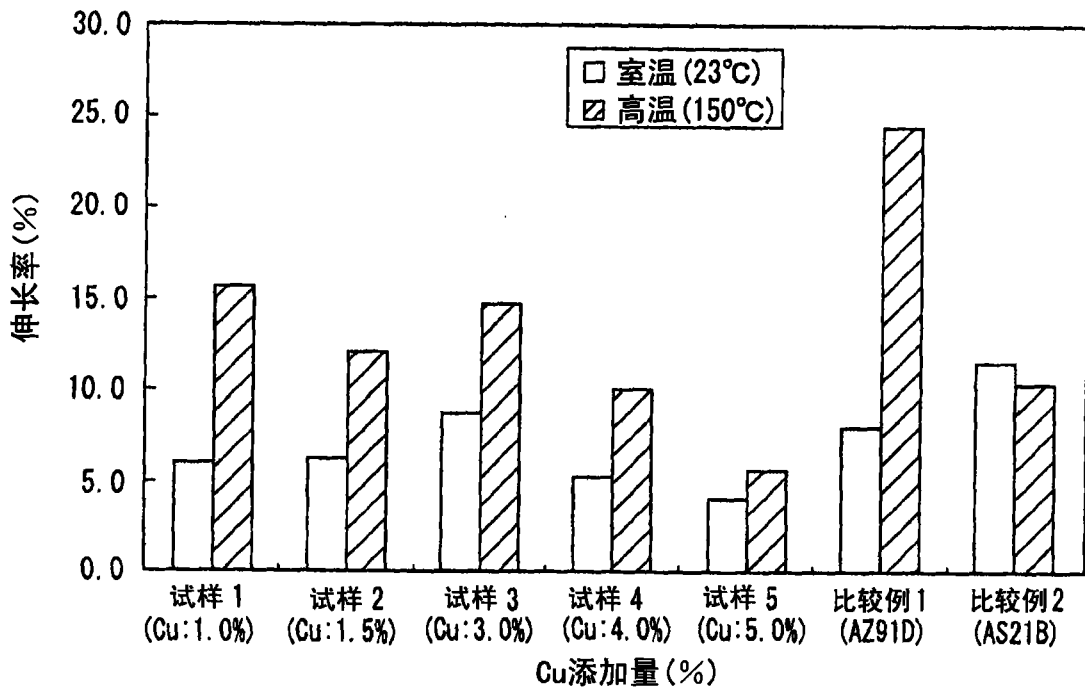


图 5

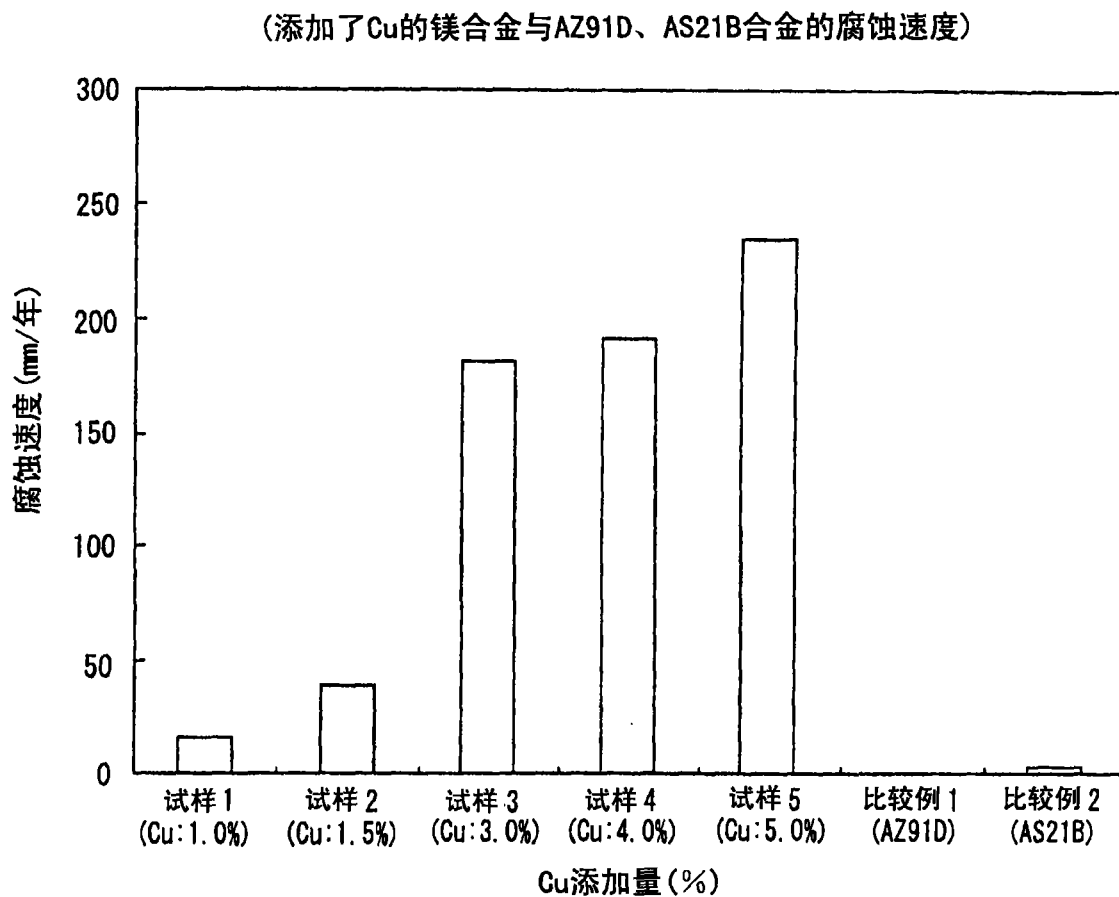


图 6

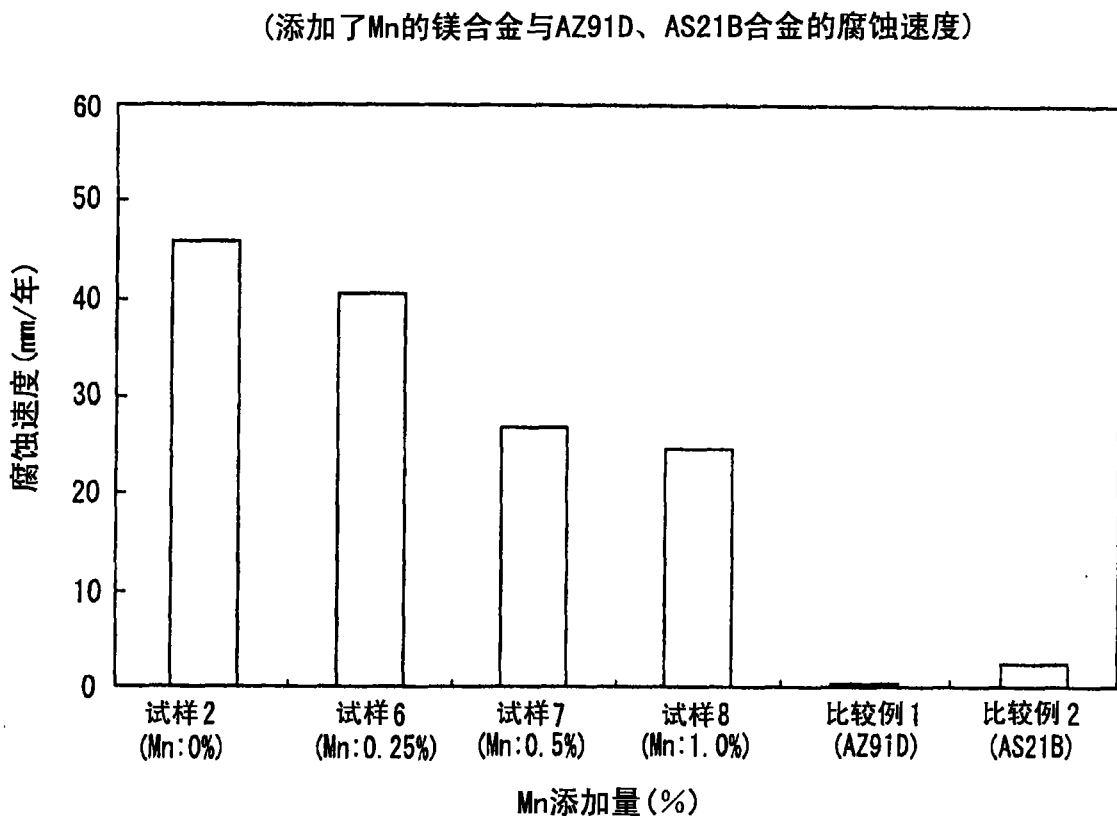
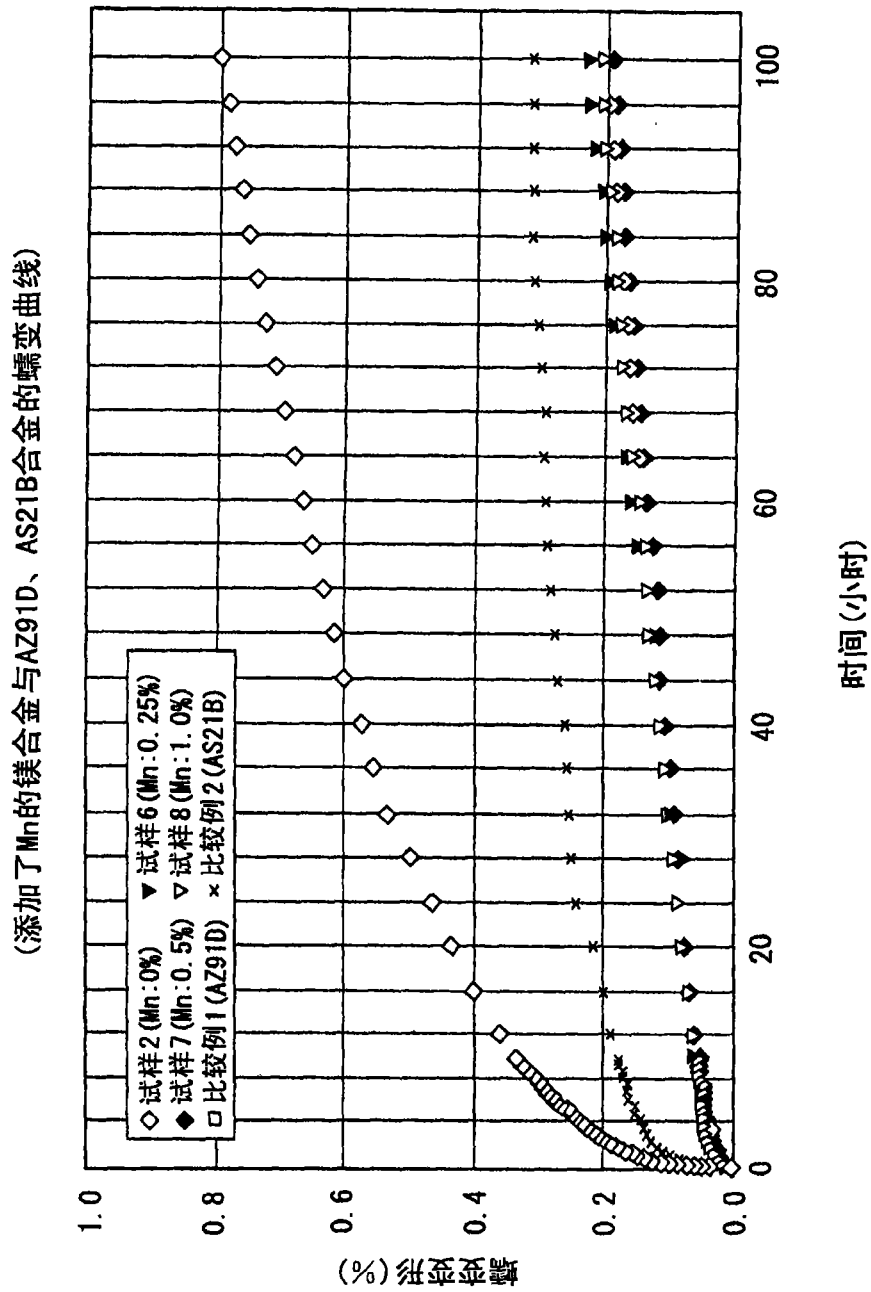


图 7



时间 (小时)

图 8

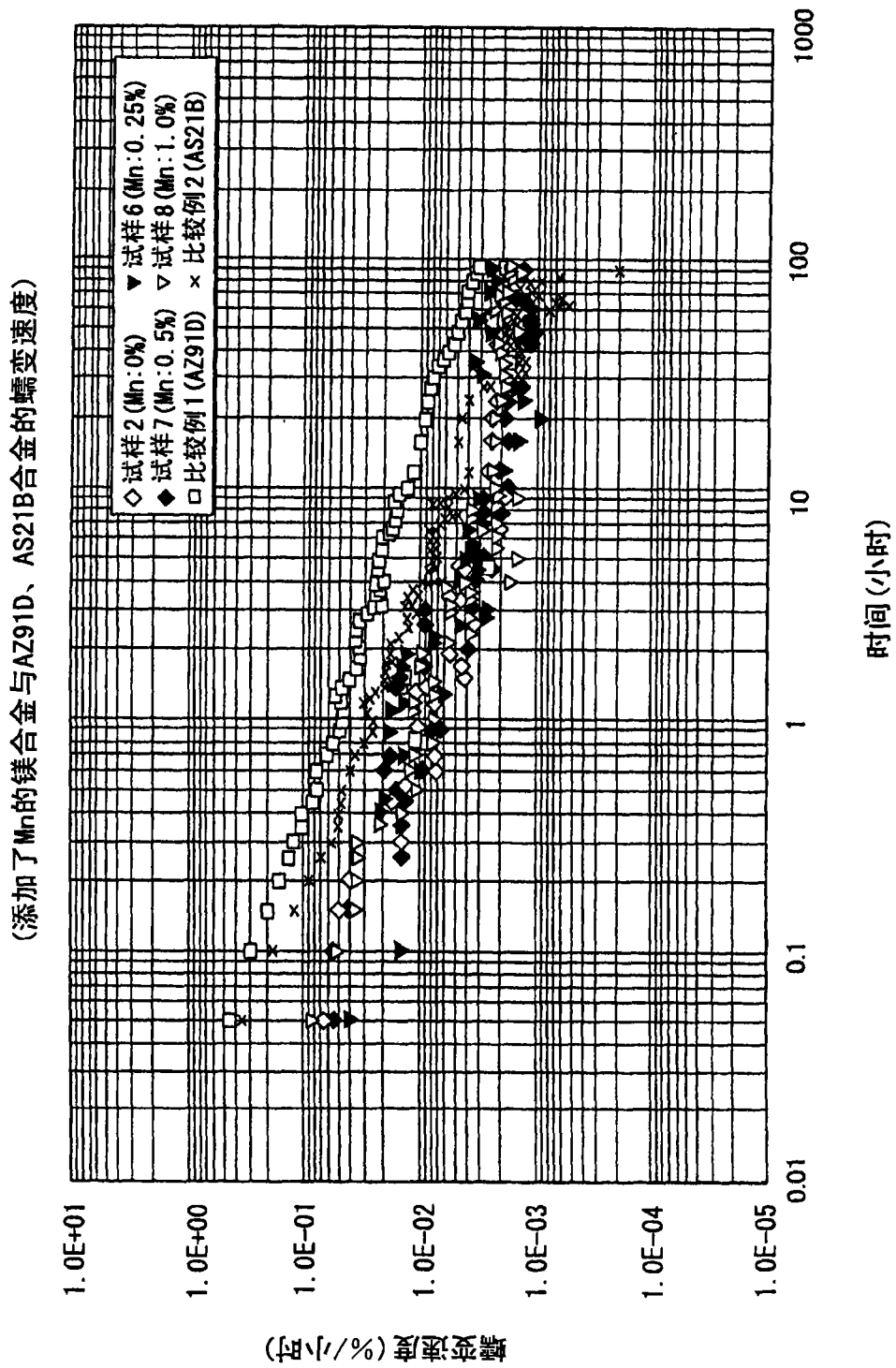


图 9

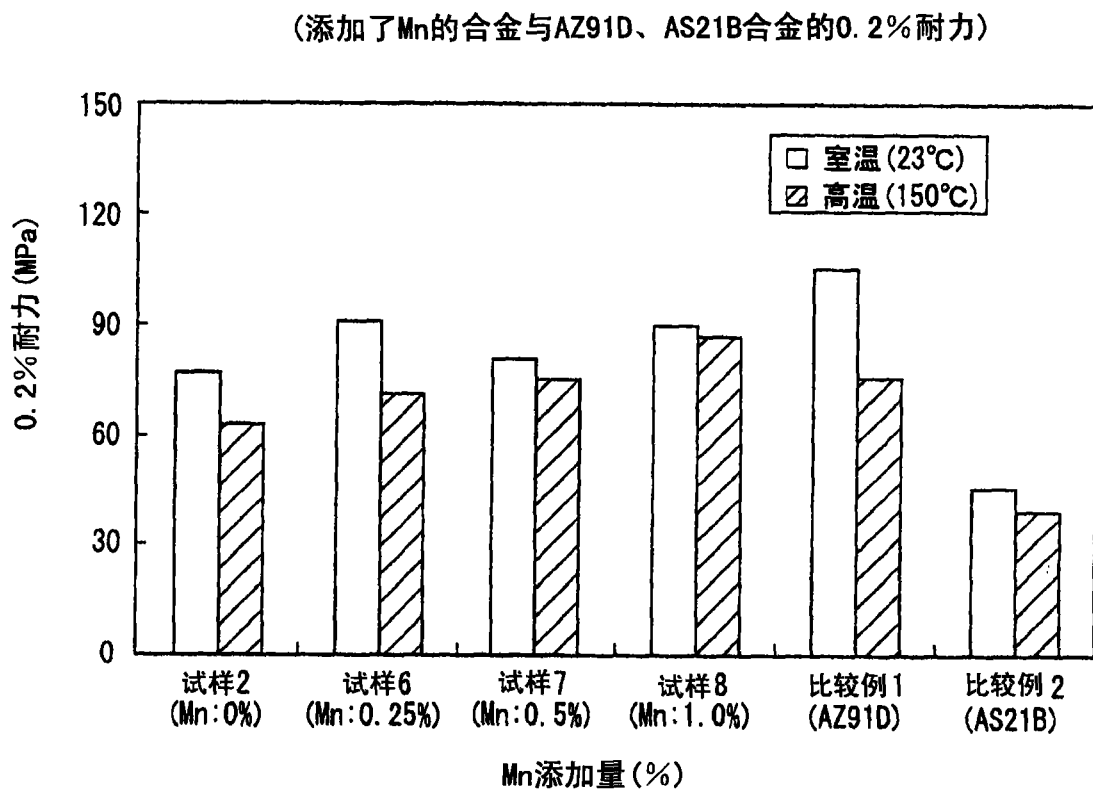


图 10

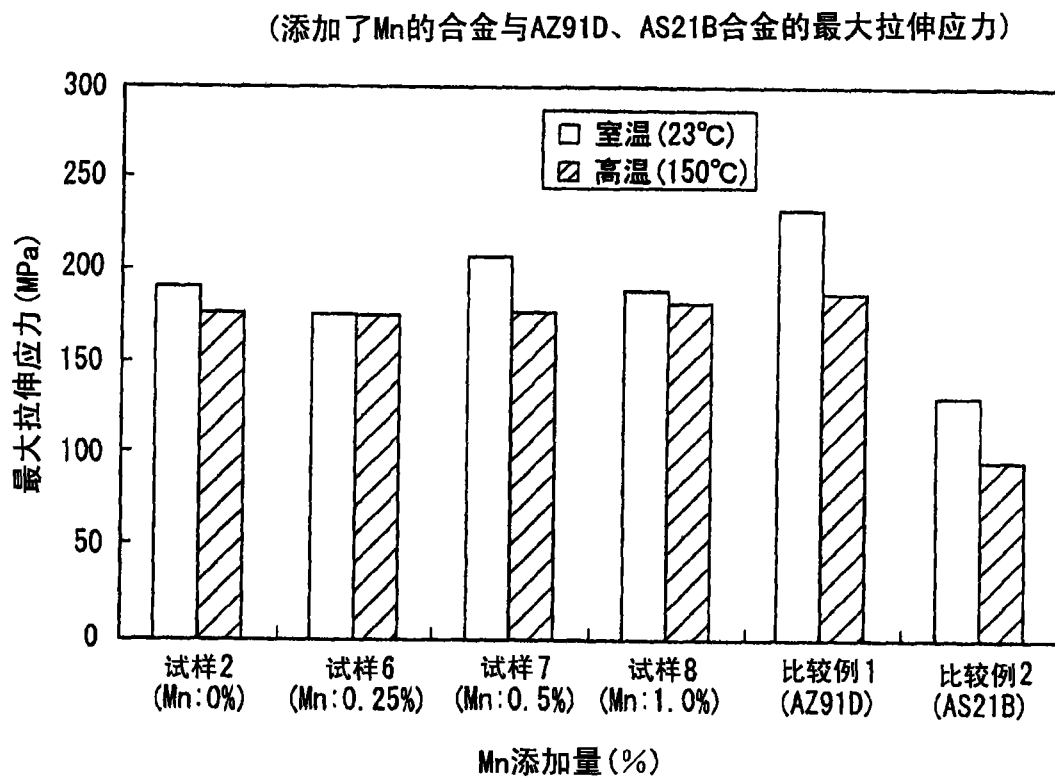


图 11

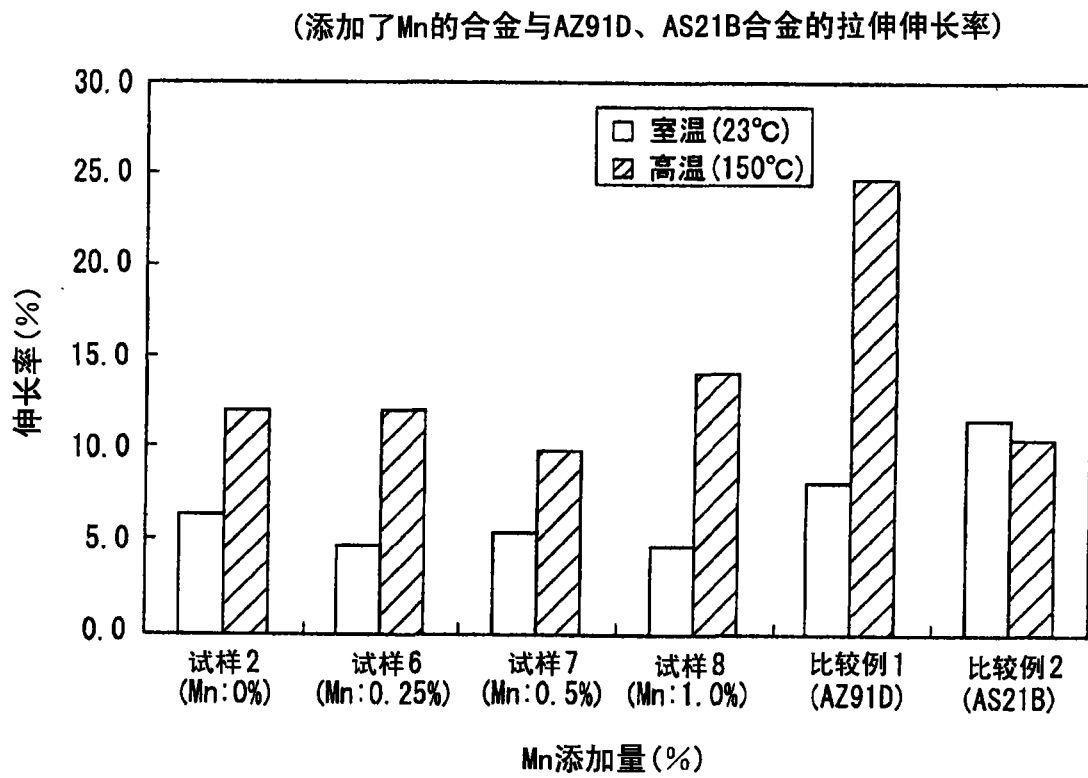


图 12